

# Best Available Copy

POWERED BY **Dialog**

**Diamino and dinitro -5- triazines intermediate - es for polymers and dyestuffs**

Patent Assignee: GEIGY SA JR

## Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
BE 754242	A				197105	B	
NL 7011392	A				197205		
DE 2038182	A				197208		
FR 2099730	A				197225		
US 3755322	A				197337		
GB 1339749	A				197349		
CA 982577	A	19760127			197607		
JP 77003388	B	19770127			197708		
DE 2038182	B	19800214			198008		

Priority Applications (Number Kind Date): US 7055240 A ( 19700715)

### Abstract:

BE 754242 A

Diamino- and dinitro-s-triazines intermediates for polymers and dyestuffs. Diamines of formula: R1 is alkylene, cycloalkylene, arylene, alkarylene or aralkylene, or a diarylether or thioether, diarylmethane or diarylsulphone gp.; and R2 is H, alkyl, cycloalkyl, amino, arylamino, alkylamino, pyrrolidino, piperidino, phenyl, halogen, COOH or OH), and the corresp. nitro cpds. where R1 is a divalent aromatic gp. The diamines may be prep'd. by slowly adding a dichloro-s-triazine to excess suitable diamine with heating.

They may be used in prodn. of polyimides, polyamides and polyureas, as intermediates for dyes as epoxy curing agents.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 768488

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 p, 10/05

⑥⑦

## Offenlegungsschrift 2038 182

⑧⑨

Aktenzeichen: P 20 38 182.2

⑩⑪

Anmeldetag: 31. Juli 1970

⑫⑬

Offenlegungstag: 10. Februar 1972

Ausstellungsriorität: —

⑯⑰

Unionspriorität

⑯⑱

Datum: —

⑯⑲

Land: —

⑯⑳

Aktenzeichen: —

⑯㉑

Bezeichnung: Diamino- und Dinitro-s-triazine

⑯㉒

Zusatz zu: —

⑯㉓

Ausscheidung aus: —

⑯㉔

Anmelder: CIBA-Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Patentanwälte, 8000 München

⑯㉕

Als Erfinder benannt: Winter, Roland Arthur Edwin, Arimond; Seltzer, Raymond, New York; N. Y. (V. St. A.)

DT 2038 182

2038182

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann  
Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.  
PATENTANWALTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 59 41

TELEX 529979

TELEGRAMME: ZUMPAT

POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 91189

BANKKONTO:

BANKHAUS H. AUFHAUSER

8 MÜNCHEN 2,  
BRÜHAUSSTRASSE 4/III

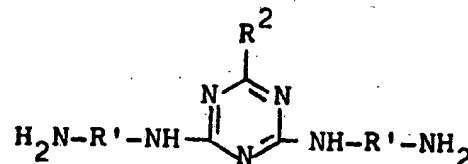
95/N

Case 3-3358/GC 466

J.R. Geigy A.G., Basel/Schweiz

Diamino- und Dinitro-s-triazine

Die vorliegende Erfindung betrifft Diamino-s-triazine der allgemeinen Formel



worin

R' einen Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen-, Alkarylen-, Aralkylen-Rest oder einen Diaryläther, einen Diarylthioäther, Diarylmethan oder eine Diarylsulfongruppe oder ein heterocyclisches Biradical bedeutet und

R<sup>2</sup> bedeutet Wasserstoff, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Amino-, Arylamino-, Diarylamino-, Alkylamino-, Pyrrolidino-, Piperidino-, Phenyl-, Halogen-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppe.

109887/1858

Diese Amino-s-triazinverbindungen können im allgemeinen für die gleichen Anwendungen verwendet werden wie andere organische Diamine. Z.B. können sie verwendet werden zum Herstellen von verschiedenen Polymerisaten, wie Polyimiden, Polyamiden und Polyharnstoffen. Sie sind auch brauchbar in anderen Bereichen, wie als Farbstoffzwischenprodukte oder als Härter für Epoxidharze.

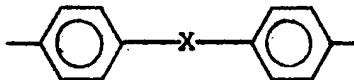
Die oben angegebene (niedrig)Alkylgruppe bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen. Beispiele für derartige Gruppen sind die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butylgruppe.

Die in Bezug auf  $R^2$  genannten Alkylgruppen besitzen bis zu 8 Kohlenstoffatome, d.h. sie bedeuten die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Octylgruppe und deren Isomere. Die Cycloalkylgruppen besitzen 3 bis 6 Kohlenstoffatome, wie die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppe. Die Aryl-, Alkaryl- und Aralkylgruppen besitzen bis zu 14 Kohlenstoffatome, wie die Phenyl-, Biphenyl-, Tollyl-, Naphthyl-, Anthracyl-, Äthynaphthyl-, Benzyl-, 1-Phenylhexyl-, 1-Phenyläthyl- oder 3,5-Diäthyl-phenyl-Gruppen. Beispiele für die Gruppen  $R'$  sind Biradikale von Resten, wie sie unter  $R^2$  genannt wurden. Die heterocyclische Gruppe in  $R'$  kann sich von einem Furan, einem Thiophen oder einem Pyridin ableiten.

Die Gruppe  $R'$  der obigen allgemeinen Formel wird insbesondere aus den folgenden Gruppen ausgewählt:

- a) o-, m- oder p-Phenylengruppen, Biphenylen-, Naphthylen- oder Anthracylengruppen

b)



wobei X Schwefel-, Sauerstoff-, Sulfon- oder Methylengruppen bedeutet

c) Cycloalkylengruppen, wie Cyclopentyl- oder Cyclohexylengruppen.

Für die Zwecke der Herstellung von Hochtemperaturpolymerisaten, wie Polyimiden, bedeutet die Gruppe R' vorzugsweise eine aromatische zweiwertige Gruppe, wie einen Phenylen-, einen Biphenylrest oder zweiwertige Reste, die sich von Diphenyläther oder Diphenylmethan ableiten.

Die Blockierungsgruppe R<sup>2</sup>, die oben genannt wurde, kann Wasserstoff, einen Phenylrest, einen substituierten Phenylrest oder eine Aminogruppe sein, z.B.:

-NH<sub>2</sub>, niedrig Dialkylaminogruppen, wie Dimethylamino-, Diäthylamino-, Dipropylamino-, Diisopropylamino-, Dibutylaminogruppen und dergleichen, die Pyrrolidino-, Piperidino-, Arylaminogruppe, wie z.B. eine Monoarylaminogruppe, z.B. die Anilinogruppe, Diarylaminogruppen, z.B. die Diphenylamino- und die Naphthylanilinogruppe; und N-(niedrig)Alkyylanilinogruppen, z.B. die N-Methylanilinogruppe, die N-Äthylanilinogruppe, die N-Butylanilinogruppe und dergleichen.

Die Substituenten an der Phenylgruppe können sein Nitroreste, Halogengruppen, insbesondere Chlor- oder Bromreste, Carboxylgruppen, Cyanogruppen, Alkylgruppen, insbesondere jene mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylgruppen, Hydroxy- oder Arylgruppen, wie sie für R<sup>2</sup> angegeben wurden. Vorzugsweise bedeutet R<sup>2</sup> eine Phenyl- oder eine Diarylaminogruppe.

Beispiele für erfindungsgemäße Diamino-s-triazinverbindungen sind die folgenden:

109887/1858

2-Phenyl-4,6-bis-(4'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Phenyl-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Anilino-4,6-bis-(4'-aminoanilino)-s-triazin  
2-N-Methylanilino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Dimethylamino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Dibutylamino-4,6-bis-(3'-aminopropylamino)-s-triazin  
2-Diphenylamino-4,6-bis-(2'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Diphenylamino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Diphenylamino-4,6-bis-(4'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Methyl-4,6-bis-(8'-aminoctylamino)-s-triazin  
2-n-Octyl-4,6-bis-(4'-aminobutylamino)-s-triazin  
2-Isopropyl-4,6-bis-(4'-aminobutylamino)-s-triazin  
2-Phenyl-4,6-bis-(2'-methyl-4'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Diphenylamino-4,6-bis-(3'-aminocyclohexylamino)-s-triazin  
2-Phenyl-4,6-bis-(aminocyclopropylamino)-s-triazin  
2-Phenyl-4,6-bis-(3'-aminopyridinylamino-5')-s-triazin  
2,4-Bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Cyclohexyl-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Amino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin  
2-Diphenylamino-4,6-bis-[4'-(4"-aminophenoxyanilino)]-s-triazin  
2-Diphenylamino-4,6-bis-[4"-aminobenzyl]-anilino]-s-triazin  
2,4-(3'Aminoanilino)-s-triazin  
2-Piperidino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin  
Die Amino-s-triazinverbindungen der vorliegenden Erfindung  
können durch verschiedene Verfahren erhalten werden. Ein Ver-  
fahren besteht darin, daß man ein 2-aryl-, alkyl- oder amino-  
substituiertes 4,6-Dichlor-s-triazin mit einem großen Überschuß  
an Diamin umsetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen in Lösungs-  
mitteln durchgeführt, wie Tetrahydrofuran, Aceton, Methyläthyl-  
keton, Methyläthylketon/Wasser, Dioxan und Dimethylformamid, bei  
Temperaturen zwischen 50 und 100°C. Es kann vorteilhaft sein,  
die Umsetzung in Anwesenheit von Säureakzeptoren durchzuführen,  
wie Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd. Bei Reaktionen, die  
2-Diphenylamino-4,6-dichlor-s-triazin und m- oder p-Phenylen-  
diamin umfassen, ist es besonders vorteilhaft, die Reaktion in  
Dioxan durchzuführen. Das Produkt wird als Dioxankomplex er-  
halten, der leicht isoliert und gereinigt werden kann.

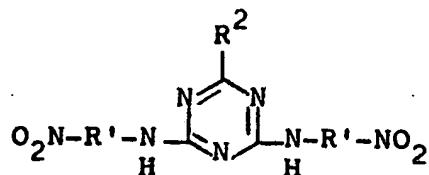
Ein anderes Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen umfaßt das Umsetzen von 1 Mol 2-substituiertem 4,6-Dichlor-s-triazin mit 2 Mol einer Nitroaminoverbindung. Die als Zwischenprodukt entstehende Dinitroverbindung wird mit Hilfe von üblichen Reduktionsmitteln, wie Zinn-II-chlorid und Chlorwasserstoff-säure, zu dem gewünschten Diamino-s-triazin reduziert. Dieses Verfahren wurde beschrieben von Ashley et al., J. Chem. Soc., 4525 (1960).

Ein weiteres Verfahren, das brauchbar ist zur Herstellung von Diamino-s-triazinen, die Wasserstoff in der 2-Stellung (die Blockierungsgruppe) besitzen, besteht darin, daß man 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 Mol eines Nitroamins (z.B. m-Nitroanilin) bei 0 bis 50°C in Anwesenheit eines Säureakzessors umsetzt. Das als Zwischenprodukt entstehende 2-Chlor-4,6-bis-nitroamino-s-triazin wird chemisch (Eisen und wäßrige Chlorwasserstoff-säure) oder katalytisch (Wasserstoff mit einem Palladium-auf-Aktivkohle-Katalysator) zu der gewünschten 2,5-Bis-diamino-verbindung reduziert.

Bei der oben beschriebenen Ein-Stufen-Reaktion, bei der eine Diaminooverbindung mit einem Dichlortriazin umgesetzt wird, kann möglicherweise eine unerwünschte Nebenreaktion zwischen dem Amin und zwei verschiedenen Triazinmolekülen auftreten. Um die Bildung von unerwünschten Produkten, die mehr als einen Triazinkern enthalten, so gering wie möglich zu halten, ist es vorteilhaft, einen Überschuß des Diamins zu verwenden, und die Kondensationsreaktion bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise zwischen 50 und 100°C oder höher, durchzuführen, in Abhängigkeit von den Reaktionsteilnehmern und dem verwendeten Lösungsmittel, und indem man das Dichlor-s-triazin langsam zu dem Diamin gibt.

Wenn man die oben genannten Vorsichtsmaßnahmen ergreift, wird die Reaktion mehr in Richtung zur Bildung der gewünschten Produkte verlaufen und weniger unerwünschte Produkte ergeben.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Dinitro-s-triazinverbindungen, die durch eines der oben genannten Verfahren hergestellt werden, die Zwischenprodukte bei der Herstellung der oben genannten Diamino-s-triazinverbindungen darstellen. Diese Dinitro-s-triazine können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



wobei R' eine zweiwertige Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylgruppe mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen, wie oben ausgeführt, bedeutet und R<sup>2</sup> die oben im Zusammenhang mit den Diaminoverbindungen genannte Bedeutung besitzt.

Beispiele für Dinitro-s-triazinverbindungen sind die folgenden:

- 2-Phenyl-4,6-bis-(4'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Phenyl-4,6-bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Anilino-4,6-bis-(4'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-N-Methylanilino-4,6-bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Dimethylamino-4,6-bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Diphenylamino-4,6-bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Isopropyl-4,6-bis-(4'-nitrobenzyl)-s-triazin
- 2-Phenyl-4,6-bis-(2'-methyl-4'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Piperidino-4,6-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2,4-Bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Cyclohexyl-4,6-bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Amino-4,6-bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Diphenylamino-4,6-bis-[4'-(4"-nitrophenoxy)-anilino]-s-triazin
- 2-Diphenylamino-4,6-bis-[4'-(4"-nitrobenzyl)-anilino]-s-triazin
- 2,4-(m-Nitroanilino)-s-triazin
- 2-Hydroxy-4,6-bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Carboxy-4,6-bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin
- 2-Chlor-4,6-bis-(3'-nitroanilino)-s-triazin

Die obengenannten Verfahren zur Herstellung der Dinitro-s-triazine und der Diamino-s-triazine der vorliegenden Erfahrung werden in den folgenden Beispielen weiter erläutert.

Beispiel 1

2-Diphenylamino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin

Dioxankomplex

Zu einer Lösung von 432,0 g (4,0 Mol) m-Phenyldiamin in 500 ml Dioxan gab man 84,8 g (0,80 Mol) Natriumcarbonat. Diese Mischung wurde zum Rückflußsieden erhitzt, und während man unter einer Stickstoffatmosphäre rührte, gab man eine Lösung von 126,8 g (0,40 Mol) 2-Diphenylamino-4,6-dichlor-s-triazin in 800 ml Dioxan tropfenweise im Verlauf von 5,75 Stunder hinzu. Nach beendigtem Zusatz wurde die Reaktionsmischung über Nacht unter Rühren am Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung unter Rühren in 2 l Eiswasser gegossen. Der entstehende Feststoff wurde filtriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und dann getrocknet, und man erhielt 181,0 g des Materials. Dieses rohe Produkt wurde in 1800 ml Aceton 30 Minuten unter Rühren am Rückfluß gehalten und dann filtriert. Der Rückstand wurde verworfen.

Das Aceton wurde von dem Filtrat abgezogen, und man erhielt 158,7 g eines Feststoffs, F = 107 bis 130°C. Dieses Material wurde zu 800 ml Benzol gegeben und zum Sieden erhitzt, und man gab 350 ml Dioxan, gefolgt von 20 g Aktivkohle zu der erhaltenen Lösung. Die Mischung wurde filtriert, und nach dem Abkühlen erhielt man 102,79 g (51 %) des Produktes mit einem F = 138 bis 142°C. Die Ausbeute und die Analyse sind auf den Dioxankomplex bezogen.

Analyse: C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

Berechnet: C 67,86 H 5,88 N 20,42 %

Gefunden: 67,67 5,93 20,32

Beispiel 2

2-Diphenylamino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin

Zu einer Lösung von 108,0 g (1,0 Mol) m-Phenyldiamin in 250 ml Wasser gab man einige wenige Tropfen einer Phenophthaleinlösung. Während man diese Lösung am Rückfluß rührte, gab man tropfenweise gleichzeitig mit einer derartigen Geschwindigkeit, daß der  $p_H$ -Wert unterhalb 8 gehalten wurde, Lösungen von 31,7 g (0,10 Mol) 2-Diphenylamino-4,6-dichlor-s-triazin in 300 ml Methyläthylketon und 8,0 g (0,20 Mol) Natriumhydroxyd in 72 ml Wasser hinzu. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden am Rückfluß gehalten, und dann wurde das Methyläthylketon durch Destillation entfernt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, bis er chloridfrei war, und man trocknete ihn, und man erhielt 48,4 g des rohen Produktes.

Das rohe Produkt wurde in 450 ml siedendem Aceton erhitzt und filtriert, das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, und man erhielt 39,3 g eines Feststoffes. Dieses Material wurde aus heißem Isopropanol umkristallisiert, und man erhielt 20,7 g 2-Diphenylamino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin mit einem  $F = 188$  bis  $191^{\circ}\text{C}$ .

Analyse:  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_8$

Berechnet: C 70,41 H 5,25 N 24,33 %

Gefunden: 70,08 5,11 24,45

Beispiel 3

2-Dimethylamino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin

Zu einer Lösung von 540,5 g (5,0 Mol) m-Phenyldiamin in 2500 ml Wasser und 100 ml Methyläthylketon gab man am Rückfluß und unter Stickstoff tropfenweise eine Lösung von 96,5 g (0,50 Mol) 2-Dimethylamino-4,6-dichlor-s-triazin in 500 ml Methyläthylketon. Im Verlaufe dieser Zugabe wurde der  $p_H$ -Wert zwischen 8 und 10 gehalten durch die gleichzeitige Zugabe einer 50%-igen wäßrigen Natriumhydroxydlösung. Nach beendigter Zugabe

wurde die Reaktionsmischung 5 Stunden am Rückfluß gerührt, und dann wurde das Methyläthylketon bei verminderter Druck abdestilliert. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, und der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen und <sup>zweimal gut</sup> dann mit 1000 ml Methanol in einem elektrischen Mischer gesättigt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen und getrocknet, und man erhielt 127,0 g (76 %) des Produktes, F = 197 bis 199°C. Die Umkristallisation aus Äthanol ergab einen F = 197 bis 200°C.

Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>

Berechnet: C 60,69 H 5,99 N 33,31 %

Gefunden: 60,80 6,04 33,25

Beispiel 4

2,4-Bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin

Zu einer Lösung von 15,48 g (0,04 Mol) 2-Chlor-4,6-bis-(m-nitroanilino)-s-triazin, hergestellt aus Cyanurchlorid und m-Nitroanilin, in 200 ml Tetrahydrofuran gab man 4,04 g (0,04 Mol) Triäthylamin und 10 g 5 % Palladaium auf Aktivkohle. Die Mischung wurde in eine Parr-Schüttelvorrichtung mit einem Druck von 3,52 kg/cm<sup>2</sup> (50 p.s.i.) eingebracht und über Nacht geschüttelt. Die Reaktionsmischung wurde dann abfiltriert, der Rückstand mit 400 ml Tetrahydrofuran und dann mit Wasser gewaschen, bis die Waschwässer chloridfrei waren. Der Rückstand wurde dann mit Dimethylformamid (DMF) gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Die DMF-Lösung wurde dann zu 1 l Wasser gegeben. Der entstehende Feststoff wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und dann in 200 ml siedendem Aceton 15 Minuten gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute an 2,4-Bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin betrug 8,20 g (70 %), F = 269 bis 271°C.

Analyse: C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>

Berechnet: C 61,40 H 5,16 N 33,44 %

Gefunden: 61,16 5,17 33,24

Beispiel 52-Amino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin

Zu einer Lösung von 108,0 g (1,0 Mol) m-Phenyldiamin in 200 ml Dioxan gab man 21,2 g (0,20 Mol) Natriumcarbonat. Während man diese Mischung am Rückfluß unter Stickstoff rührte, gab man im Verlaufe von 4,5 Stunden tropfenweise eine Lösung von 16,5 g (0,10 Mol) 2-Amino-4,6-dichlor-s-triazin in 250 ml Dioxan hinzu. Die Reaktionsmischung wurde weitere 6 Stunden am Rückfluß gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde in 2 l Eiswasser gegossen. Es bildete sich ein gummiartiges Material, das abgetrennt, mit Wasser verrieben und filtriert wurde. Beim Stehenlassen kristallisierten 18,8 g eines Feststoffs aus dem Filtrat aus. Dieses Material wurde aus Isopropanol umkristallisiert, und man erhielt 10,40 g (34 %) 2-Amino-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin vom F = 198 bis 200°C.

Analyse: C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>

Berechnet: C 58,44 H 5,19 N 36,36 %

Gefunden: 58,72 5,35 36,30

Beispiel 62-Phenyl-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin

Zu einer Lösung von 86,0 g (0,80 Mol) m-Phenyldiamin in 300 ml Dioxan gab man 25,0 g (0,23 Mol) Natriumcarbonat. Die Mischung wurde zum Rückflußsieden erhitzt, und man gab tropfenweise eine Lösung von 18,0 g (0,08 Mol) 2-Phenyl-4,6-dichlor-s-triazin in 250 ml Dioxan hinzu. Nach beendigter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 15 Stunden am Rückfluß gehalten, abgekühlt und dann in 3 l Eiswasser eingegossen. Die Mischung wurde filtriert, der Rückstand wurde mit Wasser chloridfrei gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 30,0 g.

Das rohe Material wurde aus Isopropanol umkristallisiert, und man erhielt 16,5 g (56 %) 2-Phenyl-4,6-bis-(3'-aminoanilino)-s-triazin, das sich bei 178°C zersetzte.

Analyse:  $C_{21}H_{19}N_7$

Berechnet: C 68,29 H 5,18 N 26,55 %

Gefunden: 68,24 5,38 26,27

Beispiel 7

2-Diphenylamino-4,6-bis-[4'-(4"-aminophenoxy)-anilino]-s-triazin

Zu einer Lösung von 60,0 g (0,30 Mol) Bis-(p-aminophenyl)-äther in 250 ml Diglyme bei  $100^{\circ}\text{C}$  gab man tropfenweise eine Lösung von 15,0 g (0,047 Mol) 2-Diphenylamino-4,6-dichlor-s-triazin. Nach beendigter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 24 Stunden auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt, abgekühlt und dann in Eiswasser gegeben. Die Mischung wurde abfiltriert, mit Wasser chloridionenfrei gewaschen und getrocknet, und man erhielt 29,0 g (96 %) des Produktes,  $F = 250^{\circ}\text{C}$ . Das Waschen des rohen Materials mit 2-Propanol oder eine Umkristallisation aus Dioxan/Wasser ergab keine Erhöhung des Schmelzpunktes.

Analyse:  $C_{39}H_{32}N_8O_2$

Berechnet: C 72,65 H 5,00 N 17,37 %

Gefunden: 72,76 4,97 17,67

Beispiel 8

2-Diphenylamino-4,6-bis-[4'-(4"-aminobenzyl)-anilino]-s-triazin

Eine Lösung von 100 g (0,5 Mol) 4,4'-Methylenediamin in 1000 ml Dioxan wurde zum Rückflußsieden erhitzt, und man gab im Verlauf von 3 Stunden tropfenweise eine Lösung von 31,7 g (0,1 Mol) 2-Diphenylamino-4,6-dichlor-s-triazin in 250 ml Dioxan hinzu. Nach weiteren 3 Stunden am Rückfluß wurde die Mischung heiß filtriert; das Filtrat wurde auf ein Volumen von 600 ml eingeengt und mit 2000 ml Isopropanol verdünnt. Nach der Kristallisation im Eisschrank über Nacht wurde das Produkt abfiltriert und im Ofen getrocknet; Ausbeute 40,6 g (63 %). Die Umkristallisation aus n-Butanol ergab 16,5 g des Diamins in Form eines fast weißen Pulvers,  $F = 242$  bis  $248^{\circ}\text{C}$ .

Analyse: C<sub>41</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>

Berechnet: C 76,85 H 5,66 N 17,49 %

Gefunden: 76,19 5,74 17,18  
76,31 5,82 17,31

Beispiel 9

2-Diphenylamino-4,6-bis-(4'-aminoanilino)-s-triazin

Eine Mischung von 317 g (1 Mol) 2-Diphenylamino-4,6-dichlor-s-triazin, 276 g (2 Mol) p-Nitroanilin und 3000 ml Anisol wurden 16 Stunden unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeitdauer entwickelte sich Chlorwasserstoff. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und der Niederschlag durch Filtration isoliert. Der Filterkuchen wurde nacheinander mit Methanol, wäßrigem Ammoniak, Wasser und wiederum mit Methanol gewaschen, dann bei 100°C unter verminderter Druck getrocknet, und man erhielt 474 g (91 %) 2-Diphenylamino-4,6-bis-(4'-nitroanilino)-s-triazin, F = 334 bis 336°C in Form eines fast weißen Feststoffs.

Analyse: C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>

Berechnet: C 62,30 H 3,87 N 21,53 %

Gefunden: 61,92 3,86 21,47  
61,91 3,70 21,49

Das oben beschriebene Dinitro-Zwischenprodukt wurde wie folgt zu dem Diamin reduziert: Eine Mischung von 208 g (0,4 Mol) 2-Diphenylamino-4,6-bis-(p-nitroanilino)-s-triazin, 223 g (4g-Atome) Eisenpulver und 2000 ml Dioxan wurden am Rückfluß erhitzt. Dann wurde aus 10 g Eisenpulver und Chlorwasserstoffsäure eine Paste hergestellt und als Aktivator zugegeben. Im Verlaufe von 45 Minuten wurden tropfenweise 40 ml Wasser zu der rückflussiedenden Reaktionsmischung gegeben. Nach weiteren 4 Stunden am Rückfluß wurde die Suspension mit 1000 ml Dioxan und 1000 ml Dimethylformamid verdünnt, mit Aktivkohle erhitzt und dann in einem Eisbad abgekühlt. Der kristalline fast weiße Rückstand wurde abfiltriert und bei 50°C über Nacht bei 0,1 mm Hg getrocknet, und man erhielt 125 g (68 %) 2-Diphenylamino-

109887/1858

4,6-bis-(4'-aminoanilino)-s-triazin, F = 238 bis 240°C. Dieses Produkt enthält 3/4 Mol Solvat-Dioxan.

Analyse: C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub> • 3/4 Dioxan

Berechnet: C 68,42 H 5,74 N 21,28 %

Gefunden: 68,60 5,94 21,74  
68,54 6,03 21,73

Bei weiterem Trocknen bei 105°C und 0,1 mm Hg wird das Dioxan zurückgehalten.

#### Beispiel 10

##### 2-Diphenylamino-4,6-bis-(2'-aminoanilino)-s-triazin

Analog zu dem oben beschriebenen Verfahren wurde o-Nitroanilin zu 2-Diphenylamino-4,6-bis-(2'-nitroanilino)-s-triazin umgewandelt. Nach der Umkristallisation aus Äthylacetat wurde das Produkt in 78%-iger Ausbeute isoliert, F = 242 bis 243,5°C.

Analyse: C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>

Berechnet: C 62,30 H 3,87 N 21,53 %

Gefunden: 62,15 3,66 21,65

Die Reduktion der Dinitroverbindung (104 g, 0,2 Mol) mit Eisenpulver (112 g, 2 g-Atome) in 500 ml siedendem Dioxan wurde durchgeführt, indem man mit 2 ml einer Mischung aus Eisenpulver und Chlorwasserstoffsäure aktivierte und nach und nach 25 ml Wasser zugab und 5 Stunden am Rückfluß hielte. Zur Gewinnung des Produktes wurde die Dioxanlösung eingeeignet und mit Heptan verdünnt. Umkristallisation aus einer Mischung von 500 ml Aceton und 500 ml Wasser ergab 64,9 g (71 %) weißes 2-Diphenylamino-4,6-bis-(2'-aminoanilino)-s-triazin, F = 243 bis 244°C.

Analyse: C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>8</sub>

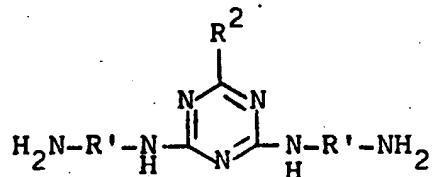
Berechnet: C 70,42 H 5,25 N 24,33 %

Gefunden: 70,39 5,23 23,98

Eine andere Probe der Dinitroverbindung wurde in Dioxanlösung bei Raumtemperatur bei  $3,52 \text{ kg/cm}^2$  (50 p.s.i.) über 10 % Palladium auf Aktivkohle hydriert; man erhielt das obige Diamin in 90%-iger Ausbeute.

P a t e n t a n s p r ü c h e  
=====

1.) Diamine der allgemeinen Formel



worin

R' eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppen mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen oder Diaryläther-, Diarylthioäther-, Diarylmethan- oder Diarylsulfongruppen, wobei jede Arylgruppe bis zu 14 Kohlenstoffatome aufweist bedeutet, und

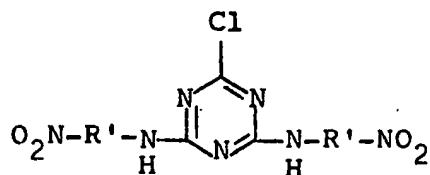
R<sup>2</sup> bedeutet Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino-, Arylamino-, Diarylaminogruppen mit bis zu 28 Kohlenstoffatomen, Alkylaminogruppen mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, Pyrrolidino-, Piperidino-, Phenyl-, Halogen-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen.

2.) Diamine gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R' Phenyl- und R<sup>2</sup> Phenyl-, Anilino- oder Diphenylaminogruppen bedeuten.

3.) Verfahren zur Herstellung der 2-substituierten Diamino-s-triazine gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Dichlor-s-triazin bei erhöhter Temperatur mit einem Überschuß an Diamin umsetzt, wobei man das Dichlor-s-triazin langsam zu dem Diamin gibt.

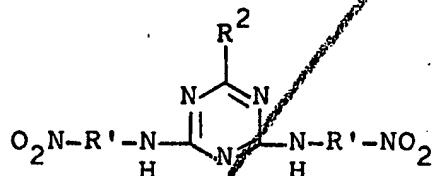
4.) Verfahren zur Herstellung der Diamino-s-triazine gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Stufe eine Verbindung der Formel

109887/1858



mit Wasserstoff in Anwesenheit eines tertiären Amins und einem Palladium-auf-Aktivkohle-Katalysator reduziert, wobei die Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt wird.

5.1 Dinitroverbindungen der allgemeinen Formel



worin

$\text{R}'$  eine zweiwertige Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

$\text{R}^2$  bedeutet Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Aminogruppe, eine Arylaminogruppe mit bis zu 28 Kohlenstoffatomen, eine Alkylaminogruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, die Pyrrolidino-, Piperidino-, Phenyl-, Halogen-, Carboxyl-, Hydroxyl- oder Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

ORIGINAL INSPECTED

109887/1858

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**